KUNSKAP FÖR LANDETS FRAMTID



Hushållnings
sällskapet

Kolsänksrätter med biokol

Laddning av biokol: adsorption av ammonium, kalium, och fosfat

Oskar Modin, 2021, Chalmers Tekniska Högskola, Arkitektur och samhällsbyggnadsteknik, Vatten Miljö Teknik

VISIT…

LANZAROTE

Caliente.COM

Förord

Denna rapport ingår som en delrapport i projektet Kolsänksrätter med biokol. Projektets syfte är att skapa en fungerande marknad för kolsänksrätter som skapas med hjälp av användning av biokol. För att skapa en marknad som fungerar tryggt för både köpare och säljare behövs en standard som kolsänksrätterna kan bli certifierade med. En del i arbetet med att ta fram en bra standard är att undersöka olika delar av hur biokol kan användas i praktiken inom lantbrukssektorn, där det finns stor potential att skapa långvariga och stora kolsänkor i Sverige. Då användningen av biokol har olika effekter på grödor beroende på om det är laddat med näring eller inte behövs forskning inom ämnet. Med en fast förankring hos lantbruket blev frågan för den här rapporten hur lång tid som behövs för att ladda biokol med näring. Genom att koppla ihop forskning med förutsättningar på lantbruk blev idéen att göra försök med laddningstider för biokol. Rapporten svarar på hur länge biokol bör ligga i till exempel en gödselbrunn innan det är laddat med näring.

Oskar Modin på Chalmers Tekniska Högskola har genomfört försöken och skrivit rapporten. Ett tack riktas till Hjelmsäters Egendom och Skånefrö som tillhandahållit biokol.

Projektet har finansierats av Landsbygdsprogrammet 2014–2020 vilket delvis finansieras av pengar från Europeiska jordbruksfonden för landsbygdsutveckling. Projektägare är Hushållningssällskapet Sjuhärad och samarbetspartners är Hjelmsäters Egendom, HS Certifiering, IVL Svenska miljöinstitutet och ZeroMission.

/Projektgruppen

Februari 2021

CHALMERS

Hushållnings sällskapet





HS Certifiering





zeromission



Europeiska jordbruksfonden för landsbygdsutveckling. Europa investerar i landsbygdsområden

Sammanfattning

Spridning av biokol på jordbruksmark har flera positiva effekter. Det förbättrar jordegenskaperna och leder till kolinlagring vilket minskar koldioxidhalten i atmosfären. Som jordförbättrare binder biokolet vatten och näringsämnen i marken, vilket har visat sig leda till bättre tillväxt av träd och växter. Om biokolet inte är laddat med näringsämnen när det appliceras kan det dock temporärt leda till sämre tillväxt eftersom det under en period adsorberar näringsämnen från marken. Syftet med det här projektet var att undersöka hur lång tid det tar för biokol att laddas med ammonium, kalium, och fosfor när dessa ämnen är lösta i vatten.

Två typer av biokol testades i studien. Det ena biokolet är producerat från pellets av frö-, skal- och spannmålsrester (Skånefrö). Det andra är producerat från mestadels gran (Hjelmsäter). Adsorption av ammonium (NH_4^+), kalium (K^+), fosfor (PO_4^{3-}), och vatten från en näringslösning som innehöll 1388 mg/L NH_4^+-N, 1122 mg/L K^+ och 445 mg/L PO_4^{3-}—P testades. Koncentrationerna av NH_4^+ och K^+ valdes för att simulera vattenfasen av svingödsel. Biokolet lades i näringslösningen och adsorberad mängd ämnen analyserades efter cirka 0,6; 15; 48; 119; och 333 timmar.

För biokolet från Skånefrö ökade mängden adsorberade ämnen upp till 48 timmar, då jämvikt hade uppnåtts. Biokolet från Hjelmsäter visade inte samma tydliga trend. Troligtvis hade jämvikt uppnåtts redan vid 15 timmar. Biokolet från Skånefrö innehöll stora mängder kalium redan innan det hade blandats med näringslösningen. När det biokolet lades i näringslösning lakades kalium ut och mängden på biokolet minskade således. För övriga ämnen ökade mängden på biokolet efter kontakt med näringslösningen.

Slutsatsen från studien är att biokol bör vara i kontakt med näringslösning i minst 15 timmar (helst 48 timmar) för att vara laddat med näringsämnen.

Innehåll

1 Inledning **1**

2 Metoder **1**

Biokolets egenskaper 1

Näringslösning 2

Adsorptionstest 2

3 Resultat och diskussion **3**

Biokolets storlek och yta 3

Biokolets bufferkapacitet 4

Adsorptionstest 1 5

Adsorptionstest 2 5

4 Slutsatser **8**

5 Referenser **9**

1 Inledning

Biokol produceras genom pyrolys av organiskt material, t.ex. restprodukter från jordbruk och skogsbruk. Spridning av biokol på jordbruksmark har flera positiva effekter. Eftersom biokolets livstid i jorden antas vara åtminstone flera hundra år kan det betraktas som en kolsänka som minskar mängden koldioxid i atmosfären (Maroušek et al. 2017). Biokol har visats ha positiva effekter på jordegenskaper. Det binder vatten och näringsämnen i jorden, stimulerar mikrobiell aktivitet och bidrar med alkalinitet. Detta leder till bättre tillväxt (Jeffery et al. 2011, Fischer et al. 2019, Kalus et al. 2019). Effekten på tillväxt varierar dock i olika studier (Jeffery et al. 2011). Om biokolet är laddat med näringsämnen när det appliceras har stor positiv effekt på tillväxt påvisats. I en studie med quinoa (*Chenopodium quinoa*) ökade tillväxten med upp till 305 % med tillsatts av laddat biokol. Med oladdat biokol minskade dock tillväxten (Kammann et al. 2015). Oladdat biokol kan temporärt leda till sämre tillväxt eftersom det under en period adsorberar näringsämnen från jorden. När laddat biokol appliceras hjälper det att hålla näringsämnen i jorden. En studie visade i genomsnitt 20 % högre tillväxt med biokol laddat med löst kväve, fosfor och kalium (NPK) jämfört med när motsvarande mängd NPK-gödsel applicerades utan biokol (Schmidt et al. 2017).

Biokol kan laddas genom att det blandas med t.ex. gödsel eller kompost. Flera studier har undersökt adsorption av näringsämnen på biokol. Löst i vatten förekommer kväve främst som ammonium (NH_4^+) eller nitrat (NO_3^-), fosfor förekommer som orto-fosfat (PO_4^{3-}), och kalium förekommer som kaliumjon (K^+). Adsorption av dessa ämnen på biokol är främst en jonbytesprocess (Fidel et al. 2018). Biokol har hög specifik yta på grund av många mikroskopiska porer. Specifika ytor på 0,4-637 m^2/g rapporteras av Qambrani et al. (2017). Positivt och negativt laddade grupper på ytan binder anjoner respektive katjoner. Den specifika ytan, ytladdningen, och kapacitet att binda näringsämnen beror på många faktorer inklusive vilket råmaterial och temperatur som användes för att producera biokolet. Förmågan att adsorbera näringsämnen beror också på egenskaper hos vätskan som är i kontakt med biokolet, t.ex. pH-värdet (Fidel et al. 2018).

I den här studien undersöktes två biokol producerade i Sverige. The primära syftet var att bestämma hur lång tid biokolet måste vara i kontakt med en näringslösning för att bli laddat med näringsämnen. Fokus var på adsorption av NH_4^+, PO_4^{3-} och K^+. För att uppnå det primära syftet krävdes även viss metodutveckling för att kunna kvantifiera upptaget av näringsämnena.

2 Metoder

Biokolets egenskaper

Två typer biokol testades i studien. Det ena biokolet är producerat från pellets av frö-, skal- och spannmålsrester (Skånefrö 2020). Det andra är producerat från mestadels gran (Hjelmsäter). Storleksfördelning hos biokolen analyserades med bildanalys (ImageJ, Skånefrö) och silning (Hjelmsäter). Biokolets yta visualiserades med svepelektronmikroskopi (SEM) och

Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se

energidispersiv röntgenspektroskopi (EDX). Alkaliniteten analyserades genom titrering med HCl. Ett gram biokol blandades med 50 mL vatten (milliq). Saltsyralösning tillsattes gradvis med pipett medan pH mättes.

Näringslösning

Kizito et al. (2015) mätte sammansättningen av vätskefasen av svingödsel. Detta användes som utgångspunkt för de näringslösningar som användes i experimenten. Näringslösning 1 (Tabell 1) användes i de första experimenten när metoden utvecklades. I de senare experimenten användes en justerad näringslösning (Tabell 2) där kalcium- och magnesiumsalt har exkluderats och koncentrationen fosfat har ökats både för att ge förbättrad pH-buffert och förenkla mätning av P-upptag.

Tabell 1. Näringslösning 1, baserad på sammansättning av vätskefasen hos rötat svingödsel (Kizito et al. 2015).

Salt	Koncentration (mg/L)
NH_4Cl	5346
K_2HPO_4	112
KCl	2192
NaCl	763
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	183
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	407

Tabell 2. Näringslösning 2. Här användes även 0,18–1,8 mmol/L HCl för pH-justering.

Salt	Koncentration (mg/L)
NH_4Cl	5346
K_2HPO_4	112
NaCl	763

Adsorptionstest

Den första strategin för att kvantifiera adsorption av NH_4^+, PO_4^{3-} och K^+ på biokol var att mäta koncentrationerna av dessa ämnen i näringslösningen, blanda lösningen med biokol, låta adsorption ske under en bestämd tidsperiod, och till sist mäta koncentrationerna av ämnena i lösningen igen. Den mängd av ämnena som försvunnit från lösningen motsvarar den mängd som adsorberats på biokolet.

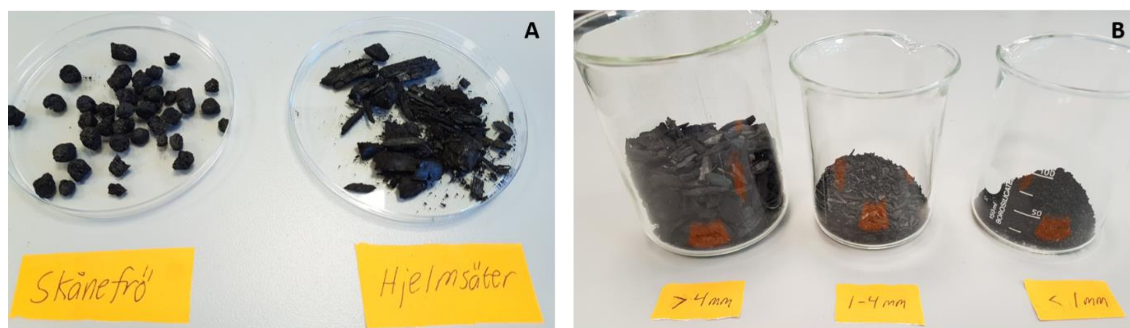
Den andra strategin var att blanda näringslösning med biokolet, låta adsorption ske under en bestämd tidsperiod, sila bort vätskefasen från biokolet, lägga biokolet i saltsyra för att laka ut näringsämnen som fastnat på ytan, och till sist mäta koncentrationerna av näringsämnen i saltsyran för att kvantifiera mängden som lakats ut från biokolet. Mängden urlakade näringsämnen jämfördes för biokol som legat i näringslösning och biokol som inte legat i näringslösning. I vissa försök kvantifierades också mängden vatten som adsorberats på biokolet genom att mäta viktskillnaden före och efter 1 timmes torkning vid en temperatur på 105°C.

Alla adsorptionsförsök utfördes i 50-ml Falconrör. Vid starten och slutet av varje adsorptionsperiod vändes rören fram och tillbaka 20 gånger för att blanda näringslösning och biokol. Däremellan var de stilla utan omrörning. Lakning med saltsyra utfördes genom att tillsätta 0,008 M saltsyra till biokolet i 50-ml Falcon rör (25 mL syra per g kol). Därefter fick rören stå över natten och följande dag placerades de på ett roterande skakbord med hastigheten 75 rpm under 1 timme. Efter detta analyserades koncentrationerna av näringsämnen i vätskefasen med jonkromatografi.

3 Resultat och diskussion

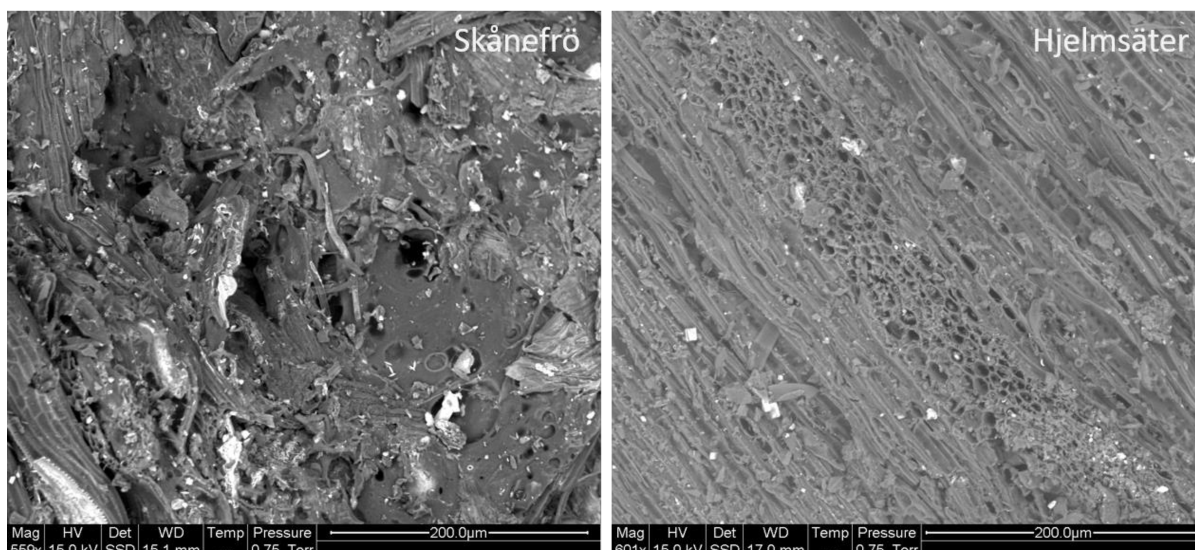
Biokolets storlek och yta

De två testade biokolen hade olika utseende och mikrostruktur (Figur 1–2). Biokolet från Skånefrö hade en jämn storleksfördelning och var formade som pellets med en diameter på 6,7±1,2 mm (medel±std.av., n=25). Biokolet från Hjelmsäter hade en mer ojämn storleksfördelning (Figur 1). När silning användes för fraktionering var 57±18% av massan över 4 mm, 33±12% i spannet 1–4 mm, och 11±6% är mindre än 1 mm. Biokolet från Skånefrö hade en ojämn yta med många olika typer av porer och strukturer. Det från Hjelmsäter hade en jämnare yta med små porer (Figur 2).



Figur 1. (A) Biokol från Skånefrö och Hjelmsäter. (B) Storleksfraktionering av biokol från Hjelmsäter.

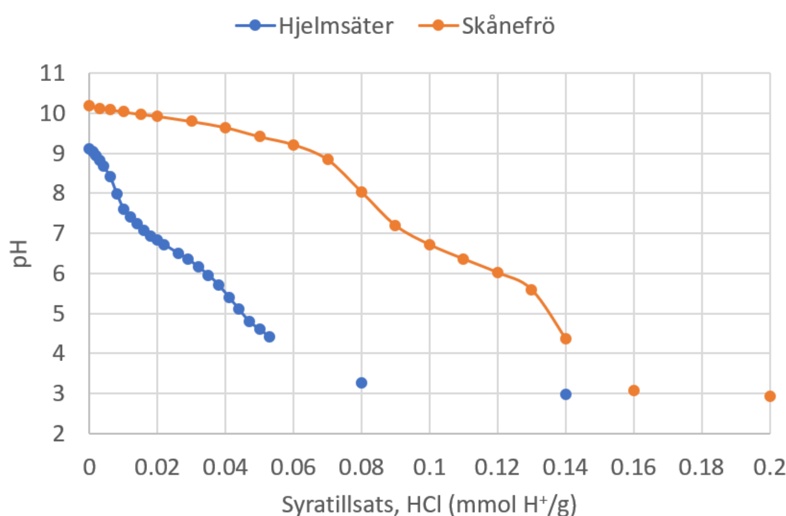
Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se



Figur 2. Svepelektronmikroskopi (SEM) av biokol från Skånefrö och Hjelmsäter.

Biokolets bufferkapacitet

Biokolet från Skånefrö hade betydligt högre bufferkapacitet än det från Hjelmsäter (Figur 3). Vid tillsatts av 1 g biokol till 50 mL avjonat vatten ökade pH värdet till över 10 med biokolet från Skånefrö och över 9 med det från Hjelmsäter. Mätningar på vätskefasen visade att framförallt K^+ frigjordes från båda biokolen när de lades i vatten. Halten K^+ som frigjordes från Skånefrös biokol var dock 10 gånger högre än halten från Hjelmsäters biokol. En större mängd bundna katjoner förklarar den högre bufferkapaciteten hos Skånefrös biokol. Syra neutraliseras genom att H^+ byts ut mot katjoner bundna på biokolet.



Figur 3. Titreringskurvor för biokolen. De separata punkterna visar mätningar som gjordes vid ett senare tillfälle för att visa den syratillförsel som krävdes för att sänka pH till 3.

Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se
https://hushallningssallskapet.se/?projekten=kolsanksratter-med-biokol

Hushållnings sällskapet

Adsorptionstest 1

De första adsorptionstesten gjordes genom att 1 g biokol blandades med 40 mL näringslösning (Tabell 1) och förändringen i koncentrationerna av NH_4^+, PO_4^{3-} och K^+ i näringslösningen mättes efter att blandningen stått i 19 timmar. Biokol från Skånefrö och alla tre storleksfraktioner av biokolet från Hjelmsäter testades. Ingen tydlig adsorption av något ämne kunde mätas. Däremot ökade koncentration K^+ och PO_4^{3-} i näringslösningen som hade varit i kontakt med biokol från Skånefrö.

För att kunna mäta koncentrationsskillnader i näringslösningen ökades mängden biokol till 2 g, volymen näringslösning minskades till 10 mL, och kontakttiden ökades till 65 timmar.

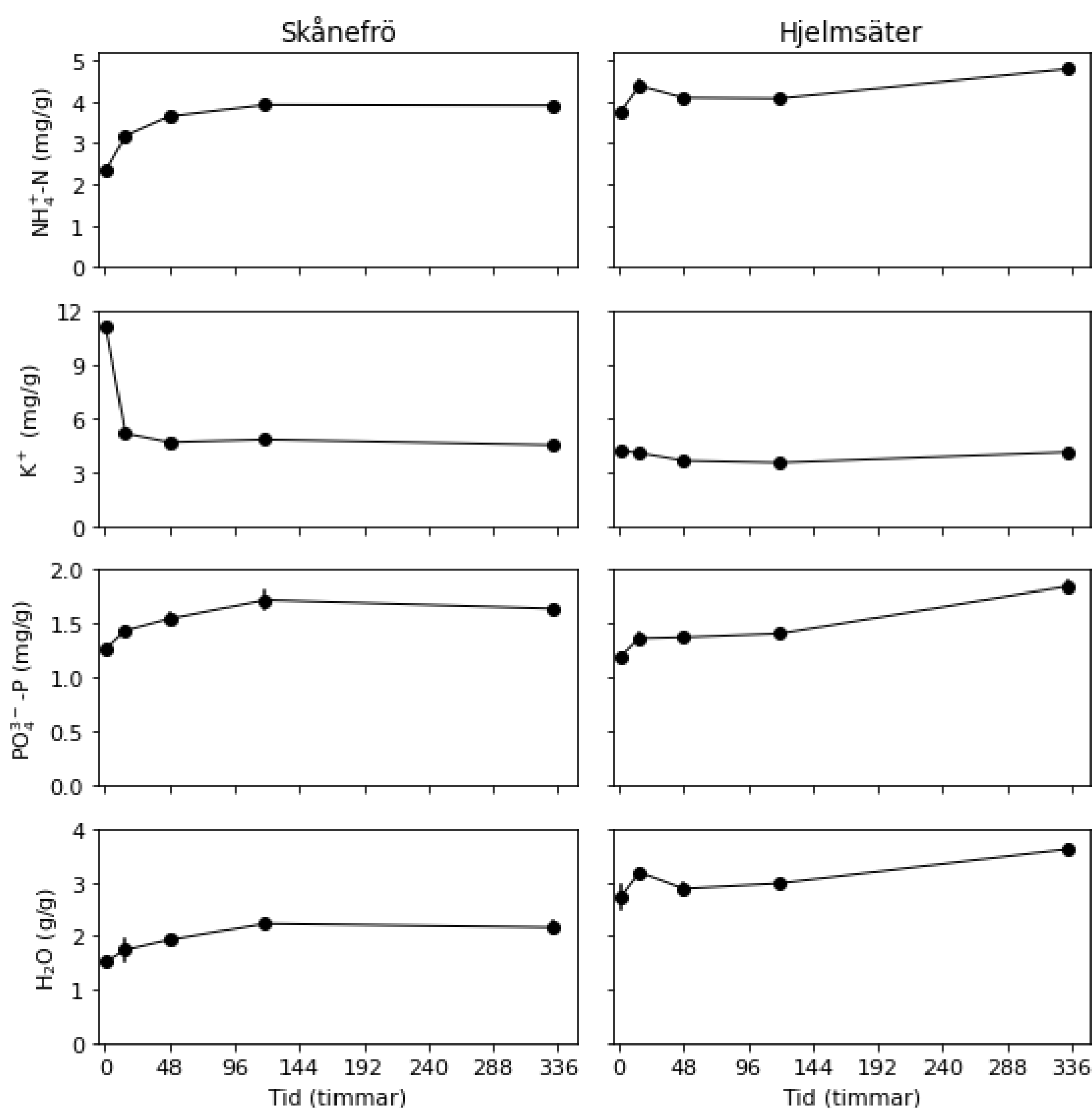
- För NH_4^+ minskade koncentrationen i näringslösningen med 20 % med biokol från Skånefrö. Ingen tydlig förändring observerades med biokol från Hjelmsäter.
- För PO_4^{3-} ökade koncentrationen i näringslösningen med >300 % med biokol från Skånefrö medan den minskade med 50 % med biokol från Hjelmsäter.
- För K^+ ökade koncentrationen i näringslösning både med biokol från Skånefrö (knappt 300 % ökning) och biokol från Hjelmsäter (drygt 40 % ökning).
- Noterbart är också att pH-värdet i näringslösningen ökade från 6,7 till 9,0 med biokol från Skånefrö och till 7,8 med biokol från Hjelmsäter.

Slutsatser som kan dras från detta adsorptionsförsök är att biokolet från Skånefrö innehåller mycket K^+ och PO_4^{3-} så dessa ämnen lakas ut i vätskan snarare än adsorberas. Biokolet från Hjelmsäter lakar också ut lite K^+, däremot adsorberas PO_4^{3-}. Resultaten för NH_4^+ är svårtolkade eftersom gasen ammoniak bildas vid pH-värden som närmar sig 9. Därför är det svårt att säga om reduktionen NH_4^+ med biokol från Skånefrö beror på adsorption eller ammoniakavgång. pH har stor påverkan på adsorption av joner på biokol (Fidel et al. 2018). Det är dock svårt att kontrollera pH-värdet i en suspension med lite vätska och stor mängd biokol. Därför ändrades strategin i adsorptionstest 2.

Adsorptionstest 2

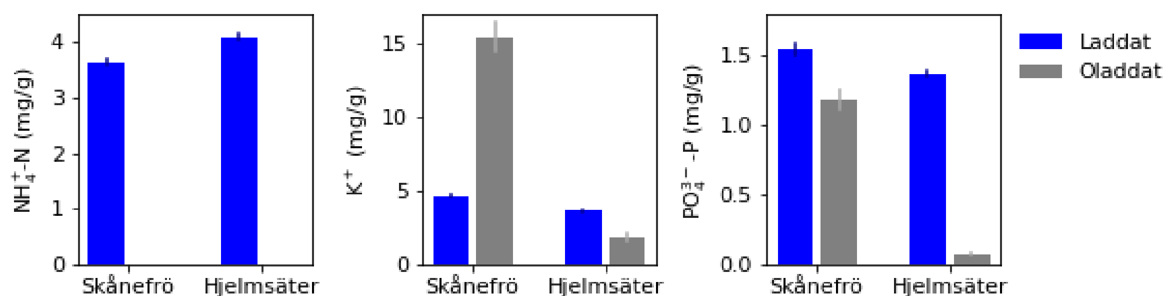
I adsorptionstest 2 silades vätskan bort efter att biokolet varit i kontakt med näringslösning. Därefter lakades näringsämnen ut från biokolet genom att lägga det i 25 mL/g av 8 mmol/L HCl. Koncentrationerna av NH_4^+, PO_4^{3-} och K^+ i laklösning mättes för att kvantifiera mängderna på biokolet. För att undersöka effekten av kontakttid på adsorption av näringsämnen utfördes test som varade 0,6; 15; 48; 119; och 333 timmar. Varje test gjordes i duplikat. Mängden adsorberade ämnen visas i Figur 4. Biokolet från Skånefrö uppvisar högre adsorption med längre kontakttid. Vid en kontakttid på 48 timmar verkar en mättnad ha nåtts. Vid denna tidpunkt var mängden adsorberat NH_4^+ 57 % högre än vid 0,6 timmar, och mängden adsorberat vatten var 27 % högre. Det är också tydligt att K^+ lakas ut från Skånefrös biokol vid längre kontakttid. För biokolet från Hjelmsäter syns ingen tydlig effekt av längre kontakttid. De högsta adsorberade mängderna observeras vid 333 timmar. Mer frekvent och längre provtagning hade dock krävts för att veta om detta är en verklig trend.

Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se



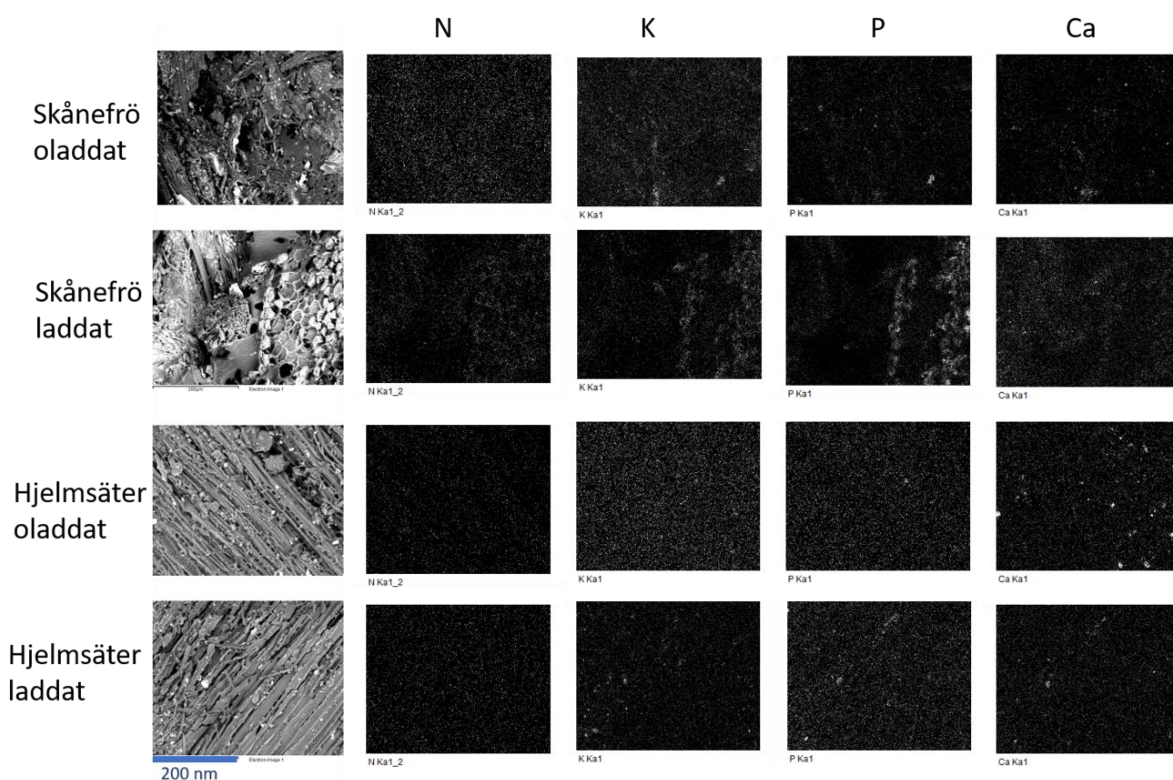
Figur 4. Mängd ammonium (NH_4^+), kalium (K^+), fosfat (PO_4^{3-}) och vatten (H_2O) bundet till biokol från Skånefrö (vänster) och Hjelmsäter (höger) efter olika kontakttider. Medelvärdet från duplikat visas. Felstaplar visar minimum- och maximumvärden.

Mängden näringsämnen bundna till biokolet efter en kontakttid på 48 timmar jämfördes med biokol som inte hade varit i kontakt med näringslösning (Figur 5). För biokolet från Hjelmsäter som oladdat innehöll väldigt små mängder näringsämnen så har mängderna av NH_4^+, K^+ och PO_4^{3-} ökat. För biokolet från Skånefrö som oladdat innehöll en stor mängd K^+ så har mängden K^+ minskat. Detta betyder att K^+ har lakats ur från biokolet när det varit i kontakt med näringslösningen.



Figur 5. Jämförelse av mängd näringsämnen bundna till biokol som varit i kontakt med näringslösning under 48 timmar (laddat) eller i originalform (oladdat).

SEM-EDX användes för att undersöka ytan på laddat och oladdat biokol. SEM gör det möjligt att se ytans mikrostruktur och EDX identifierar olika grundämnen på ytan. Biokolen från Skånefrö och Hjelmsäter hade helt olika ytstruktur där det från Skånefrö var mycket mer oregelbundet (Figur 2). Inga tydliga skillnader mellan laddat och oladdat biokol kunde ses i EDX-bilderna. Eventuellt kunde utfällningar som innehöll bland annat K och P skönjas på biokolet från Skånefrö. Utfällningar på biokolet från Hjelmsäter visade sig innehålla kalcium (Figur 6).



Figur 6. SEM-EDX mikroskopi av biokol. Kolumnen längst till vänster visar ytans struktur. De andra kolumnerna visar förekomsterna av kväve (N), kalium (K), fosfor (P), och kalcium (Ca) i bilden. Ljusa partier indikerar förekomst av dessa ämnen. Oladdat biokol och biokol som varit i kontakt med näringslösning under 333 timmar jämfördes.

Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se

4 Slutsatser

- Biokolen från Skånefrö och Hjelmsäter hade helt olika utseende, mikrostruktur, näringsinnehåll och alkalinitet.
- Efter kontakt med näringslösning innehåll både biokolen liknande halter av NH_4^+, K^+, PO_4^{3-} och vatten.
- En kontakttid på 15–48 timmar verkade vara tillräckligt för att mängden adsorberade näringsämnen på biokolet skulle nå jämvikt.

Oskar Modin, oskar.modin@chalmers.se
https://hushallningssallskapet.se/?projekten=kolsanksratter-med-biokol

5 Referenser

Fidel, R. B., D. A. Laird and K. A. Spokas (2018). Scientific Reports **8**(1): 17627.
Fischer, B. M. C., S. Manzoni, L. Morillas, M. Garcia, M. S. Johnson and S. W. Lyon (2019). Science of The Total Environment **657**: 853-862.
Jeffery, S., F. G. A. Verheijen, M. van der Velde and A. C. Bastos (2011). Agriculture, Ecosystems & Environment **144**(1): 175-187.
Kalus, K., J. A. Koziel and S. Opaliński (2019). Applied Sciences **9**(17).
Kammann, C. I., H.-P. Schmidt, N. Messerschmidt, S. Linsel, D. Steffens, C. Müller, H.-W. Koyro, P. Conte and S. Joseph (2015). Scientific reports **5**: 11080-11080.
Kizito, S., S. Wu, W. Kipkemoi Kirui, M. Lei, Q. Lu, H. Bah and R. Dong (2015). Science of The Total Environment **505**: 102-112.
Maroušek, J., M. Vochozka, J. Plachý and J. Žák (2017). Clean Technologies and Environmental Policy **19**(2): 311-317.
Qambrani, N. A., M. M. Rahman, S. Won, S. Shim and C. Ra (2017). Renewable and Sustainable Energy Reviews **79**: 255-273.
Schmidt, H.-P., B. H. Pandit, G. Cornelissen and C. I. Kammann (2017). Land Degradation & Development.
Skånefrö. (2020). "Biokolbroschyr." from https://skanefro.se/wp-content/uploads/biokolbroschyr-2020.pdf.